

Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-093886
(43)Date of publication of application : 03.06.1983

(51)Int.Cl.

C25D 3/20

(21)Application number : 56-190658

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD
SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1981

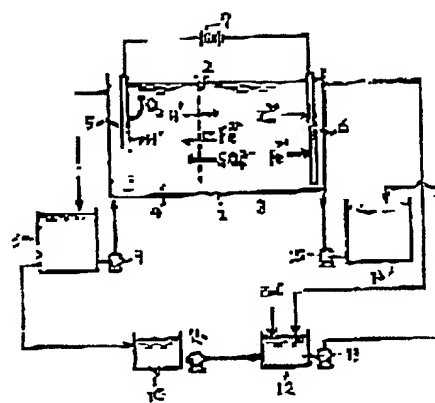
(72)Inventor : DEO TAKASHI
MORIMOTO HIROYUKI
TERADA YUJI
SUZUKI NOBUKAZU
SHIBUYA ATSUYOSHI
TSUDA TETSUAKI

(54) ELECTROPLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To electroplate iron at high current density with good efficiency by separating an anode chamber installed therein with an insoluble anode from a plating bath chamber by means of anion exchange membrane or an amphoteric ion exchange membrane and maintaining the sulfuric acid soln. in the anode chamber at a high concn.

CONSTITUTION: In a plating cell 1, an insoluble anode 5 such as lead is installed in an anode chamber 4 separated from a plating bath chamber 3 by means of an anion or amphoteric ion exchange membrane 2. The anode 5 and a cathode 6 of iron are connected to an electric power source 7. Sulfuric acid of a prescribed concn. is circulated and supplied by a pump 9 from a storage tank 8 for sulfuric acid soln. into the chamber 4 to maintain the concn. of the sulfuric acid in the chamber 4 at $\geq 50\text{g/l}$. The plating bath is prepared in a dissolving tank 10 and after the pH, concn., etc. thereof are controlled in a controlling tank 12, the plating soln. is supplied



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—93886

⑪ Int. Cl.³
C 25 D 3/20

識別記号

庁内整理番号
6575—4K⑬ 公開 昭和58年(1983)6月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 電気メッキ方法

⑮ 特 願 昭56—190658

⑯ 出 願 昭56(1981)11月30日

⑰ 発 明 者 出尾隆志

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑱ 発 明 者 森本裕之

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑲ 発 明 者 寺田雄二

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑳ 発 明 者 鈴木信和

⑰ 発 明 者 渋谷敦義

尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業中央技術研究所内

⑱ 発 明 者 津田哲明

尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業中央技術研究所内

㉑ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号

㉒ 出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小林正雄

明 細 書

発明の名称

電気メッキ方法

特許請求の範囲

- 鉄の電気メッキにおいて、不溶性陽極を陰イオン交換膜又は両性イオン交換膜によりメッキ浴室から分離した陽極室内に設置し、この陽極室における硫酸濃度を50g/l以上に保持することを特徴とする電気メッキ方法。
- 35 A/dm²以上の電流密度で実施することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の電気メッキ方法。
- 70℃以下の液温で行うことを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は鉄の電気メッキ方法に関する。

従来、鉄の防錆、防蝕、溶接性改良などを目的として種々の電気メッキ方法が実施され、ま

また開発されている。特に工業的な鉄鋼の電気メッキ方法においては、例えばメッキラインのメッキ槽を減少させるなど設備を小さくするためにも、電流密度を大きくすることが望まれている。

一般に、電気メッキ方法における陽極としては、可溶性陽極又は不溶性陽極が用いられている。このうち、不溶性陽極を用いる場合、陽極をイオン交換膜の隔膜でメッキ浴から分離した陽極室内に設置する方法が種々提案されており、例えば特公昭51—2900号公報には隔膜として陰イオン交換膜を用いる合金メッキ方法が記載されている。

しかし、イオン交換膜には一般に限界電流密度が存在するため、それ以上で電流を流した場合、イオン交換膜のイオンが供給される側(脱塩側)の膜界面において、水の分解(H^+ と OH^-)を生ずる。そのために、スケール成分が存在する場合には OH^- によつて沈殿する障害を生じたり、また陰イオン交換膜においては OH^- が膜中

を通過することによりアルカリ焼けを生じ、膜性能が急激に低下して使用に耐えなくなる。したがって、陰イオン交換膜を用いる電気メッキ方法においても、電流密度を大きくすることが困難である。

本発明者らは、不溶性陽極をイオン交換膜によりメッキ浴から分離した陽極室内に設置したメッキ槽を用いる鉄鋼の電気メッキ方法について鋭意研究の結果、この陽極室における硫酸濃度を特定以上に高めた場合には、電流密度を大きくしても何ら支障なく、電気メッキできることを見出して本発明を完成した。

本発明は、鉄鋼の電気メッキにおいて、不溶性陽極を陰イオン交換膜又は両性イオン交換膜によりメッキ浴室から分離した陽極室内に設置し、この陽極室における硫酸濃度を 50 g/l 以上に保持することを特徴とする電気メッキ方法である。

本発明方法の実施態様を以下図面により説明する。メッキ槽1は陰イオン又は両性イオン交

換膜(以下イオン交換膜)2により、メッキ浴室3と陽極室4に分離されている。陽極室4内には不溶性陽極5を設け、不溶性陽極5及び被メッキ物(鉄鋼)6を電源7と接続する。陽極室5には、硫酸液貯槽8からポンプ9により所定濃度の硫酸が供給される。溶解槽10で調製されたメッキ浴は、ポンプ11により調整槽12に送られ、溶液の濃度及びpHを調製したのち、ポンプ13によりメッキ液貯槽14に送られ、次いでポンプ15によりメッキ浴室3へ供給される。

陽極室5と硫酸液貯槽8の硫酸は循環することができ、また硫酸液貯槽8の硫酸を溶解槽10に送り、メッキ浴の調製に使用することもできる。この際硫酸中に Fe^{3+} が存在する場合は、還元処理、キレート剤などにより Fe^{3+} を除去することが好ましい。

メッキ浴はメッキ金属の硫酸塩を含み、この硫酸塩濃度は、メッキする金属により異なるが、一般に $1\sim 3\text{ モル/l}$ 、好ましくは $2\sim 3\text{ モル/l}$

である。陽極室4には濃度 50 g/l 以上、好ましくは 60 g/l 以上の硫酸を入れる。次いで常法により電気メッキを行う。

不溶性電極5と鉄鋼6との間にメッキ電圧が印加されると、メッキ浴中に解離している金属イオンの放電が起こり、金属が鉄鋼6の表面に析出する。一方、メッキ浴中の硫酸イオン(SO_4^{2-})はイオン交換膜2を透過して陽極室4内に移動し、不溶性陽極5の表面で発生する水素イオンと反応して硫酸が生成する。この結果、メッキ浴室3では析出した金属に相当する硫酸塩が消失し、これに相当する硫酸が陽極室4で生成する。

本発明方法においては陽極室4の硫酸濃度を 50 g/l 以上、特に 60 g/l 以上に保持することが極めて重要である。これにより 35 A/dm^2 以上の電流密度で支障なく電気メッキを行うことができる。工業的には $40\sim 200\text{ A/dm}^2$ 、好ましくは $50\sim 150\text{ A/dm}^2$ で行われる。これに対して、陽極室の硫酸濃度を 50 g/l よ

り低くして電気メッキした場合には、電流密度を大きくするにしたがつて、陰イオン交換膜にアルカリ^けの色調変化が認められ、さらには膜の強度及び性能が低下する。したがって、陰イオン交換膜に破損が生じた場合には、メッキ浴と陽極液とが混合するため、メッキ浴のpHが異常に変化するとともに、メッキ浴の Fe^{3+} が陽極室に移行して酸化され Fe^{3+} が増加する結果を招く。 Fe^{3+} の増加は、メッキ浴において被メッキ物表面のFeやコンダクターロール(ニッケルメッキなど)の腐食を促進するばかりでなく、pHが3以上では水酸化第2鉄となり、メッキ浴の管理上から問題である。

本発明の電気メッキ方法において、電流密度を大きくできる理由は定かでないが、陰イオン交換膜にアルカリ^けが全く認められないことから、限界電流密度が非常に高くなっているか、あるいは実質的に消滅しているものと推測している。すなわち、陰イオン交換膜は一般に H^+ に対して透過し易い性質を有しているが、本発明

においては陽極室の硫酸濃度を高くするにしたがつて、陽極室に生成した H^+ が陰イオン交換膜を通してメッキ浴室へ透過するため、硫酸の生成効率が減少していくことを確認している。したがって、陰イオン交換膜における H^+ の透過作用により限界電流密度が大きくなり、または消滅するものと推考する。また、本発明において両性イオン交換膜を用いた場合には、陰イオン交換膜と同等又はそれ以上に H^+ の透過作用を有するためか、陰イオン交換膜を用いる場合よりも、陽極室の硫酸濃度を多少低くしても、電流密度を大きくできる。両性イオン交換膜としは、陰イオン交換基と陽イオン交換基との全交換容量のうち陽イオン交換容量が10～40%のものが好ましい。

一般に電気メッキにおいては、ジュール熱が発生して液温が上昇するために、熱交換器などにより除熱し、メッキに最適かつ除熱に経済的な液温が保持される。本発明において電流密度を大きくして電気メッキを行う場合には、溶液

の除熱量も大きくなるが、特に使用するイオン交換膜の発熱が問題になる。本発明のメッキ浴及び陽極室の硫酸液の温度が一般に70℃以上で、かつ電流密度を特に50 A/dm²以上にして電気メッキを行う場合には、イオン交換膜に熱焼が起り、性能低下が生じる場合がある。このため本発明の電気メッキ方法においては、液温を70℃以下に維持することが好適である。

本発明に用いられる陰イオン交換膜としては、第4級アンモニウム塩、例えばN-ベンジルトリメチルアンモニウム塩を含有する強塩基性交換膜、一級ないし三級アミノ基を含有する弱塩基性交換膜のいずれでもよい。機械的強度、耐熱性及び耐酸化性に優れた陰イオン交換膜は市販されており、容易に入手することができる。また両性イオン交換膜は、例えば前記の陰イオン交換膜に硫酸などを作用させ、スルホン基を導入することにより得られる。

不溶性陽極としては、耐久性に優れ、安価であることが好ましい。例えば鉛、鉛と銀又は／及びアンチモンとの合金^{又は白金}を用いると経済的に有利である。そのほかチタニウム、ニオブ、タンタルなどの金属表面を、イリジウム、パラジウムなどの白金族金属の酸化物で被覆するか又は白金メッキして用いてもよい。不溶性電極は発生ガスによる電気抵抗の増大を抑制するような形状、例えば平板状、網状、ラス状、棒状などが好ましい。

不溶性陽極として、特に鉛系の金属を用いる場合は、陽極室4の硫酸に混入する不純物によつて、イオン交換膜の性能が劣化する傾向がある。このような場合にイオン交換膜の性能を維持するためには、硫酸を還元処理することが好ましい。還元処理法としては、一般に硫酸に亜硫酸ソーダ、酸性亜硫酸ソーダ、ヒドラジン、アスコルビン酸などを添加する方法が用いられる。硫酸を活性炭で処理することも効果的である。

本発明の電気メッキ方法によれば、電流密度を大きくできるため、短時間でメッキすることができる。したがって特に鉄の線状、コイル状、板状物を連続的に電気メッキする場合に、メッキラインにおけるメッキ槽を減少でき、工業的に極めて有利である。

本発明の電気メッキ方法は、鉄、亜鉛などの単一金属メッキ及び亜鉛-ニッケル、亜鉛-鉄、亜鉛-コバルトなどの合金メッキに用いることができる。本発明方法は、軟鋼、鋼、鉄合金などの鉄製品を対象とすることができる。

実施例 1

図面に示されるメッキ装置において、メッキ浴室3を硫酸亜鉛(7水塩)濃度250g/l及び硫酸ナトリウム100g/lの濃度でpH2の亜鉛メッキ液で満たし、陰イオン交換膜2(ネオセプタACH-45T、徳山曹達社製)で隔てた陽極室4内に、白金を陽極5として設置し、陽極室4には100g/lの硫酸を満たした。陽極室4の硫酸濃度を一定に保持しながら、120A/dm²の電流密度で被メッキ物としての銅板に亜鉛の連続メッキを行つた。

その結果、1カ月以上を経過しても、陰イオン交換膜にアルカリ焼けなどの異常は生ぜず、またメッキ浴中のFe³⁺イオン濃度は被メッキ物の裏面からの溶出により徐々に増加したが、約100ppmで平衡状態になり、Fe³⁺イオン濃度は数ppmに抑制され、亜鉛メッキは良好であつた。

比較例 1

実施例1と同様にして、ただし陽極室4の硫酸濃度を40g/lとして、亜鉛メッキを行つた。その結果、24時間経過後には陰イオン交換膜にアルカリ焼けの色調変化がみられ、そのため膜強度が低下し、一部破損も認められた。

実施例2

メッキ浴室3を硫酸亜鉛7水塩150g/l、硫酸第一鉄7水塩250g/l及び硫酸ナトリウム100g/lの組成で、pH2の鉄-亜鉛メッキ液で満たし、陰イオン交換膜2で隔てた陽極室4に白金の陽極を設置し、陽極室4には50~55g/lの硫酸を満たした。陽極室4における硫酸濃度を保持しながら、35A/dm²の電流密度で銅板6に鉄-亜鉛の連続メッキを行つた。

実施例 2

その結果、メッキ浴中のFe³⁺は常時数十ppm以下に抑えることができ、安定した鉄20%、亜鉛80%の合金被膜が得られた。また色調のむらや電流効率の低下はなかつた。1カ月運転後にも陰イオン交換膜のアルカリ焼けなどはみられず、性能変化もわずかであつた。

比較例2

実施例1における陽極室の硫酸濃度を40~45g/lと変えた以外は、実施例1と同様の条件で実施した。

比較例 2

その結果、メッキ浴中のFe³⁺は2日間は常時数十ppm以下に抑えられていたが、陽極室における硫酸の生成効率は徐々に低下し、2日後に急激なメッキ浴pHの異常変化とFe³⁺の増加がみられた。また陰イオン交換膜を点検したところ、アルカリ焼けの色調変化を生じ、もろくなつて一部に破損が認められた。

実施例3

ポリ塩化ビニル粉末20部、ステレン4部、4-ビニルピリジン6部、ジビニルベンゼン0.7部、ジオクタルフタレート2部及びベンゾイルパーオキサイド0.1部を混合したペースト状物を、ポリ塩化ビニル製布に塗布し、オートクレーブ中で90℃の温度で重合して原膜をつくり、次いで原膜を濃硫酸で60℃の温度で5時間スルホン化したのち、さらに沃化メチルで4

実施例 3

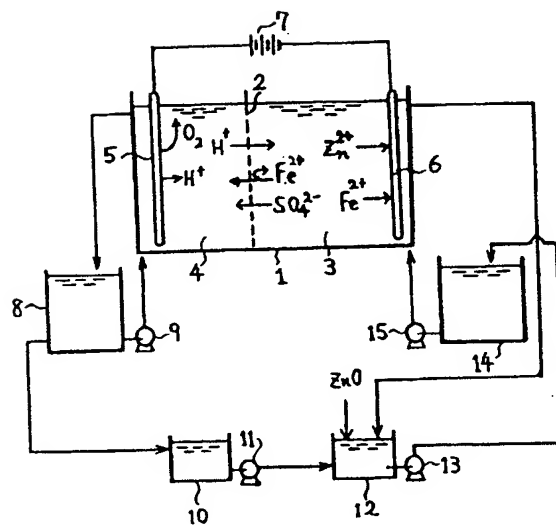
級化処理を行つた。得られた両性イオン交換膜について、陽イオンと陰イオンの交換容量を測定した結果、全イオン交換容量中の陽イオン交換容量は31%であつた。

この両性イオン交換膜2で分離したメッキ浴室3に硫酸亜鉛7水塩250g/l及び硫酸ナトリウム100g/lの濃度でpH2の亜鉛メッキ液を満たし、陽極室4に1.25g/l濃度の硫酸を満たし、白金の陽極5を設置して、100A/dm²の電流密度で亜鉛の連続メッキを行つた。

その結果、1カ月以上を経過しても両性イオン交換膜にはアルカリ焼けなどの異常を生ぜず、またメッキ浴中のFe³⁺濃度は被メッキ物の裏面からの溶出により徐々に増加し約100.0ppm程度になり平衡状態になつたが、Fe³⁺の生成は数ppmに抑制されメッキは良好に実施できた。

図面の簡単な説明

図面は本発明の実施態様を説明するための工程図であつて、記号1はメッキ槽、2はイオン交換膜、3はメッキ浴室、4は陽極室、5は不溶性陽極、6は被メッキ物を示す。



出願人 徳山曹達株式会社
外1名
代理人 弁理士 小林 正 雄